

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-058015

(43)Date of publication of application : 03.04.1984

(51)Int.CI. C08F297/04

(21)Application number : 57-168433 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1982 (72)Inventor : MURAMORI KUNIHIKO
YAMAMOTO KAZUO
OOSHIMA NOBORU
YOSHIMURA YOSHITO

(54) AROMATIC VINYL COMPOUND BLOCK COPOLYMER RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled resin having excellent transparency, impact resistance, and high-temperature thermal strain characteristic, and suitable as a food container, packaging material, etc., by using a conjugated diene compound and an aromatic vinyl compound having nucleus-substituted alkyl group in place of styrene.

CONSTITUTION: The objective resin composed of (A) 70W98wt% of a monomer of an aromatic vinyl compound nucleus-substituted with alkyl group (preferably p-methylstyrene) and (B) a conjugated diene monomer (e.g. butadiene), is prepared by polymerizing the component (A) and the component (B) in an organic solvent such as cyclopentane in preferably in the presence of n-butyllithium catalyst at 30W100° C. The above resin is preferably the one having a structure containing a polyfunctional coupling residue obtained by using a silicon compound such as silicon tetrachloride, etc. as a coupling agent, from the viewpoint of the balance of physical properties.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59-58015

⑯ Int. Cl.³
C 08 F 297/04

識別記号
厅内整理番号
7167-4J

⑯ 公開 昭和59年(1984)4月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ 芳香族ビニル系ブロック共重合体樹脂
⑯ 特 願 昭57-168433
⑯ 出 願 昭57(1982)9月29日
⑯ 発明者 村守邦彦
東京都中央区築地2丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内
⑯ 発明者 山本和生
東京都中央区築地2丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

⑯ 発明者 大嶋昇
東京都中央区築地2丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内
⑯ 発明者 吉村嘉人
東京都中央区築地2丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内
⑯ 出願人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24
号
⑯ 代理人 弁理士 伊東彰

明細書

1. 発明の名称

芳香族ビニル系ブロック共重合体樹脂

2. 特許請求の範囲

(1) アルキル基で核置換された芳香族ビニル化合物を主成分とする芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物とかなり、かつ該芳香族ビニル化合物の含有量が70をこえ98重量%までである芳香族ビニル系ブロック共重合体樹脂

(2) アルキル基で核置換された芳香族ビニル化合物が実質的にp-メチルスチレンである特許請求の範囲第(1)項記載の芳香族ビニル系ブロック共重合体樹脂

3. 発明の詳細な説明

本発明は高度の透明性と良好な耐衝撃性を有し、かつ比較的高い熱ひずみ温度を有する芳香族ビニル系ブロック共重合体樹脂に関する。

従来からジエン系ブロック共重合体としてS-B型、S-B-S型、(S-B)_n、(S-B)_nX

型などのステレン-ブタジエンブロック共重合体が知られ、適度な熱可塑性に基づく加工性と良好な透明性を有し、各種の用途に使用されている。

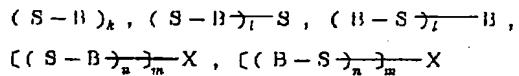
しかしながらこれらのブロック共重合体においても、その特性のいくつか、例えば透明性、耐衝撃性、高温熱ひずみ特性等について一層の改良、改質が要望されている。

かかる観点から本発明者らは鋭意研究の結果、ブロック共重合体としてステレンに代えてアルキル基で核置換された芳香族ビニル化合物を主成分とする芳香族ビニル化合物を使用することにより、従来のステレン-ブタジエンブロック共重合体に比べ、透明性、耐衝撃性、および高温時の熱ひずみ特性が優れた芳香族ビニル系ブロック共重合体樹脂が得られることを見出し本発明に至った。

すなわち本発明は、アルキル基で核置換された芳香族ビニル化合物を主成分とする芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物とかなり、かつ

つ族芳香族ビニル化合物の含有量が70をとえ98重量%まである芳香族ビニル系ブロック共重合体樹脂に関するものである。

本発明のブロック共重合体樹脂としては次のような構造の共重合体をあげることができ、またこれらを更に変性することも可能である。



(式中Bは共役ジエン化合物を主とする重合体ブロック、Sはアルキル基で核置換された芳香族ビニル化合物を主成分とする芳香族ビニル化合物の重合体ブロックを表わし、k=1~5、l=1~5、m=2~6、n=1~5の整数、Xは多官能カップリング剤残基を表わす。)

これらのブロック共重合体のうち、 $(S-B)_k$ 、 $[(S-B)_n]_m-X$ 、 $[(B-S)_n]_m-X$ が物性バランス上より好ましいものであり、 $[(S-B)_n]_m-X$ および $[(B-S)_n]_m-X$ が更に好ましいものである。

ン、エチルステレン、ビニルトルエン(p-メチルステレン、m-メチルステレンおよびo-メチルステレンの混合物)、p-メチルステレン、m-メチルステレン、o-メチルステレンなどがあげられるが、特に炭素数1のものが好ましい。炭素数1のなかではp-メチルステレンが好ましく、就中、o-メチルステレン含量が少なくとも90%以上の純度のものが好ましい。このようなp-メチルステレンは、例えば特開昭53-147031に開示された方法で得ることができる。本発明においてアルキル基で核置換された芳香族ビニル化合物は単独で、またはステレンやo-メチルステレン等の他の芳香族ビニル化合物を一部混合して用いてもよい。

本発明のブロック共重合体樹脂中の上記アルキル基で核置換された芳香族ビニル化合物の含有量は、好ましくは70重量%以上、更に好ましくは90重量%以上である。

本発明のブロック共重合体樹脂は通常、リビングアニオン重合により製造することができる。

kは1~5の整数であって、引張強度の面から好ましくは2~5である。lが6以上である場合にはブロック共重合体の弾性的性質が低下するので好ましくない。lは1~6の整数であり、6以上である場合は弾性的性質が低下する。mは2~6の整数であって、2以下では引張強度が小さく、またカップリング剤の官能基の数から上限は6となる。nは1~6の整数であり、6以上の場合にはブロック共重合体の弾性的性質が低下するので好ましくない。Xとしては特に制限はないが、ケイ素化合物、スズ化合物、多塩基酸エステル、多エポキシ化合物、多ハロゲン化アルキル、多ビニルベンゼンなどのカップリング剤の残基である。この中では四塩化ケイ素などのケイ素化合物が好ましい。

本発明で言う共役ジエン化合物としてはブタジエン、イソブレンなどがあげられる。またアルキル基で核置換された芳香族ビニル化合物としては炭素数が1~3のアルキル基を有するものが好ましい。この例としてはプロピルステレ

また得られるブロック共重合体樹脂は本発明で必要とする要件を満足するものであれば完全ブロック共重合体であっても、また断続ブロック共重合体であってもよい。

本発明の芳香族ビニル系ブロック共重合体樹脂を製造するには例えばモノリチウム炭化水素化合物触媒が用いられ、かかる触媒としてはローブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、イソプロピルリチウム、フェニルリチウム等があげられるが特にローブチルリチウムが好ましい。

触媒としてモノリチウム炭化水素を用いる場合、該触媒量(ロミリモル)は、最終共重合体を得るために用いられる全单体100g当り、得られる最終共重合体の分子量をMとすると

$$M = \frac{100}{n} \times 10^3$$

で表わされ、このMが $3 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4$ の範囲にあることが望ましい。Mが 3×10^4 以下では触媒強度が弱り、Mが 50×10^4 以上では共重合体の成形加工性が劣る。

次に例示する方法によって製造されるが、これに限定されるものではない。

すなわち、先ず芳香族ビニル単體の適当量を重合し、その重合体溶液に共役ジエン単體の規定量を追加重合した後、さらに芳香族ビニル化合物、共役ジエンの順で適当回、追加重合する方法である。

仙の方法は芳香族ビニル単體と共役ジエン単體の混合単體を重合したのち、その重合体溶液に芳香族ビニル単體と共役ジエン単體の混合単體の規定量を追加し重合することを適当回数繰返す方法である。

さらに他の方法は芳香族ビニル単體と共役ジエン単體の混合単體を重合したのち、その重合体溶液に混合単體の規定量追加し重合を繰返し、さらに四塩化スズ、四塩化ケイ素、ジブロモエタン、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼンなどの多官能力カップリング剤でカップリングすることにより重合体を得る方法である。

本発明の芳香族ビニル系ブロック共重合体樹脂の製造に用いられる炭化水素溶媒として、例えばシクロヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、エチルベンゼン、キシレンおよびこれらの混合物が用いられる。ベンゼン、ヘキサン、ヘブタン、ブタン等は単独で用いると生成するブロック共重合体が重合溶媒より遊離して重合器の器皿やかくはん羽根に固着して好ましくないが、シクロヘキサン等の上記溶媒と混合し溶解度パラメーターを7.8以上にして使用すればよい。

重合に際して、共役ジエンとアルキル基で核置換された芳香族ビニル化合物との混合物の溶剤中の濃度は5~25重錠%であることが好ましいが、これに限定されない。

重合温度は通常10℃~150℃、特に30℃~100℃であることが望ましい。重合温度が10℃未満では重合速度が小さく、150℃を越えると活性リチウムが失活する。

本発明の芳香族ビニル系ブロック共重合体は

本発明の芳香族ビニル系ブロック共重合体樹脂の芳香族ビニル化合物含量は70をこえ98重錠%まで、好ましくは75~95重錠%である。芳香族ビニル化合物が70重錠%以下では樹脂としての引張強度が充分でなく、98重錠%を越えると衝撃強度が劣る。

本発明のブロック共重合体樹脂の特徴は従来のブロック共重合体に比して高優れた透明性と良好な耐衝撃性を有し、かつ比較的高い熱ひずみ温度を有することである。

本発明のブロック共重合体樹脂はそのままで、あるいは着色して通常の熱可塑性樹脂と同様の加工手段によって各種成形品、シート、フィルムなどの押出成形品並びにそれらを真空、圧空などによって熱成形した成形品を製造することができ、具体的には食品の容器・包装材、青果物、菓子類の包装フィルムなど広範な容器・包装材分野に使用することが出来る。

そのほか射出成形、吹込成形方法などによる玩具、日用品、雑貨、弱電部品の分野など、通

常の汎用熱可塑性樹脂が用いられる用途に使用することができるが、特に可塑剤も含まないでの食品容器・包装材分野を中心とする透明性が要求される分野に好適に使用することができる。更に仙の熱可塑性樹脂をとえば、ステレン系樹脂、オレフィン系樹脂、メタクリル系樹脂と通常の手段で任意に混合して使用することもできる。

以下に本発明の実施例をあげて詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本発明が限定されるものではない。

実施例 1

純素ガス雰囲気下において1,3-ブタジエンとローメチルスチレンとの重錠比35:65の単體混合物65%を含む15重錠%シクロヘキサン溶液にローブチルリチウムを活性リチウムとして2.25ミリモルを加え、70℃で2時間重合し、全単體の99重錠%以上が共重合したのち、その重合溶液にさらに1,3-ブタジエンとローメチルスチレンとの重錠比25:75

の単體混合物 17.5 g を含む 1.5 重錆モルシクロヘキサン溶液を加え、70℃で 5 時間重合させて追加単體混合物の 9.9 重錆モル以上が共重合したのち、2.5 g の 2,6-ジターシャリーブチル- α -クレゾールを加え、この共重合体樹脂（試料 A）を乾燥し物性を測定した。

比較例 1

p -メチルステレンの代りにステレンを使用した以外は実施例 1 と全く同じ条件で重合し、1,3-ブタジエンとステレンとの共重合体樹脂（試料 B）を得、物性を測定した。得られた物性を表 1 に示す。

（以下余白）

表-1

項 目	試料 A	試料 B (比較例 1)	試験法	
			JIS-K 6871	"
メルトフローインデンシクス (G 条件)	4.8	4.6		
引張降伏強度 (kg/cm ²)	185	174		
引張破断伸び (%)	300	350		
IZOD衝撃強度 (kg cm/cm)	5.4	4.3		
全光線透過率	94	88	ASTMD-1003	
HAZE	(%)	2.3	3.0	"
ビカット軟化点 (℃)	104	97	JIS-K 7206	

表-1 に示すごとく、本結果の方法による試料 A は試料 B に比して、特に全光線透過率、ハイズ アイゾット衝撃、高温熱ひずみ特性（ビカット軟化点）が優れている。

なお試料 A, B 中の p -メチルステレン、またはステレン含有率は 7.2 重錆モルであった。

実施例 2

銀盤封気下で 1,3-ブタジエンと p -メチルステレンとの重錆比 10:90 の単體混合物 10.0 g を含む 1.5 重錆モルシクロヘキサン溶液に p -ブチルリチウム 3.00 ミリモルを加え、60℃で 2 時間重合したのち、1,3-ブタジエンと p -メチルステレンとの重錆比 20:80 の単體混合物 14.0 g を含む 1.5 重錆モルシクロヘキサン溶液を加え、70℃で 3 時間重合し、全単體の 9.9 重錆モル以上が共重合したのを確認したのち、四塩化ケイ素を 0.75 ミリモル加え、70℃で 1 時間カップリング反応を行った。

2.5 g の 2,6-ジターシャリーブチル- α -クレゾールを加え、この共重合体樹脂（試料 C）

を乾燥して物性を測定した。

比較例 - 2

p -メチルステレンの代りにステレンを用いた以外は実施例 2 と全く同様に重合し、共重合体樹脂（試料 D）を得、物性を測定した。

測定結果を表-2 に示す。

（以下余白）

表-2に示すと、本発明の方法による試料Cは試料Dに比して、特に全光線透過率、ハイズアイソット衝撃、ピカット軟化が優れである。

(なお試料C、D中のp-メチルスチレン、またはスチレン含有率は84重量%であった。)

実施例3

窒素雰囲気下でイソブレンとp-メチルスチレンとの重量比10:90の単體混合物80%を含む1.5重歛%シクロヘキサン溶液にローブチルリチウム1.00ミリモルを加え、60°Cで2時間重合したのち、イソブレンとp-メチルスチレンとの重量比5:95の単體混合物1.60%を含む1.5重歛%シクロヘキサン溶液を加え、70°Cで3時間重合し、追加重合した単體混合物の9.9重量%以上が重合したのを確認したのち、2.5%の2,6-ジターシャリーブチル-p-クレゾールを加え、この共重合体樹脂(試料E)を乾燥して物性を測定した。

実施例4

表-2

項目	試料C	試料D (比較例2)	試験法
マルトフローアンチックス(G条件)	0.9	0.6	JIS-K 6871
引張強度 (kg/cm ²)	3.85	3.62	"
引張破断伸び (%)	18	20	"
IZOD衝撃強度 (kg cm/cm)	3.1	2.4	ASTM D-1003
全光線透過率 (%)	93	89	"
HAZE	2.8	3.2	JIS-K 7206
ピカット軟化点 (℃)	105	98	"

窒素雰囲気下でp-メチルスチレンを72%含むトルエンの1.5重歛%溶液にローブチルリチウム1.00ミリモルを加え、70°Cで3時間重合したのちイソブレンを1.6%含むトルエンの1.5重歛%溶液を加え、70°Cで1時間重合したのち、さらにp-メチルスチレンを1.52%含むトルエンの1.5重歛%溶液を加え、70°Cで3時間重合した。

2.5%の2,6-ジターシャリーブチル-p-クレゾールを加え、この共重合体樹脂(試料F)を得、物性を測定した。

測定結果を表-3に示す。

(以下余白)

表-3

項目	試料E	試料F	試験法
マルトフローアンチックス(G条件)	2.3	2.1	JIS-K 6871
引張強度 (kg/cm ²)	3.88	3.83	"
引張破断伸び (%)	6	6	"
IZOD衝撃強度 (kg cm/cm)	2.1	1.8	ASTM D-1003
全光線透過率 (%)	92	92	"
HAZE	2.9	3.5	JIS-K 7206
ピカット軟化点 (℃)	110	105	"

(なお試料B、D中のp-メタカルボニル含有
量は9.3重量%であった。)

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 伊東 彰